

明 細 書

銅の溶媒抽出方法

技術分野

- [0001] 本発明は、銅の溶媒抽出方法に関し、さらに詳しくは、非鉄金属精錬工程などから産出される、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から有機抽出剤を用いて銅イオンを選択的に抽出し、その後逆抽出することにより、銅を効率的に分離回収する方法と、さらには、逆抽出後の抽出剤を繰返し使用した際にも銅の高抽出率を維持することができる溶媒抽出方法に関する。

背景技術

- [0002] 非鉄金属精錬、銅を含む鉄鋼精錬の副産物、及び金属質廃棄物処理において、銅と種々の共存元素を分離する技術は、銅の収率と品質の向上、鉄の高純度化などにとって重要な技術課題であった。この一般的な方法としては、銅と鉄等が溶液中に共存するときには、鉄を酸化して沈殿除去する方法が行われていた。しかし、沈殿された水酸化鉄は一般に含水率が高く、銅のほか、他の共存元素も含み純度が低いので、利用先が限られ多くは廃棄となる。このとき共沈殿した銅も同時に廃棄されてロスとなっていた。
- [0003] この解決策としては、液中に低濃度に含まれる元素を濃縮し、また他の元素との分離が工業的に可能である有機溶媒からなる抽出剤を用いる溶媒抽出法が有効である。
- 銅と鉄を溶媒抽出法によって分離する代表的な方法として、以下の方法が挙げられる。
- 例えば、一部硫化銅鉱物を含む酸化銅鉱石の硫酸溶液による浸出法においては、浸出生成液からの銅の溶媒抽出での抽出剤として商品名LIX64等の酸性抽出剤が使用されている。また、自動車、家電製品等の廃棄物処理過程で、アンミン浸出液中の銅イオンをLIX54で抽出する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。
- [0004] 一般に、酸性抽出剤による抽出では、銅が抽出されるにしたがって液のpHが下がるので、液のpHを1.5～2.5に保つため水酸化ナトリウムやアンモニア等の中和剤

の添加が必要となり、これら中和剤の成分の浸出液への蓄積が問題となる。また、抽出後の有機溶媒から銅を逆抽出するためには強酸性領域で行う必要がある。したがって、銅や鉄等が強酸性領域で浸出された浸出生成液の場合には、抽出や逆抽出工程において酸やアルカリを大量に消費するという問題がある。

[0005] 一方、鉄イオンの分離に従来から使われているトリブチルフォスフェイト(TBP)やトリオクチルフォスフィンオキシド(TOPO)等のような中性抽出剤では、液のpHにかかわらず金属イオンを抽出できるので、塩化物水溶液では、抽出及び逆抽出において酸及びアルカリをほとんど必要としない。しかしながら、中性抽出剤は、第2銅イオンに対する抽出性がない。従って、第2銅イオン、第1鉄イオン及び第2鉄イオンを含む塩化物水溶液に中性抽出剤による溶媒抽出法を適用する場合には、中性抽出剤に第2鉄イオンを抽出させ、抽出残液に第2銅イオンを残留させることで銅と鉄を分離することができる。しかしながら、第1鉄イオンの存在は鉄の抽出を不安定にするので、第1鉄イオンを第2鉄イオンに酸化しておくことが必要であった。

[0006] また、塩素ガスによる浸出で得られた浸出生成液中のニッケル及びコバルトから銅を溶媒抽出によって分離回収する方法において、液中の銅イオンを1価に還元した後、中性抽出剤を用いて第1銅銅を抽出する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。これによって、ニッケル及びコバルトから第1銅イオンを抽出分離することができる。しかし、液中に鉄が共存する場合における鉄と銅との分離については言及されていない。

[0007] ところで、近年、銅硫化鉱物の湿式精錬法において、塩化物水溶液から銅を電解採取する方法が注目されている。これは、硫酸水溶液と異なり、塩化物水溶液では第1銅イオンが安定に存在できるので、第1銅イオンを含む電解始液を用いると、通常の2価の銅の電解と比べて電解電力が半減される効果があるからである。この際、電解始液としては、塩化第1銅イオンを含み、鉄等の不純物元素を含まない水溶液が望ましい。

[0008] さらに、銀イオンが共存する塩化物水溶液の場合、銀イオンは第2銅イオンと同様にTBPには抽出されないため、銅イオンと共存する銀イオンを分離するためには、この溶媒抽出工程とは別に銅と銀を分離する工程を設ける必要がある。塩化物水溶液

中の銀と銅を分離するのはその化学的性質のため容易でなく、一般に、水銀を用いたアマルガム法が用いられる。この場合水銀を大量に用いるため、その工業的な取り扱いには、環境保全上、及び経済性の課題がある。他にも銀を中和、硫化により沈殿として取り除く方法があるが、これらは沈殿を生成したときに銅も同時に沈殿するため、分離効率は良くない。

[0009] 以上に説明したように、塩化物水溶液中の銅と鉄を溶媒抽出法で分離する際に、酸性抽出剤を用いた場合には、酸やアルカリを多量に用いることなく選択的に分離することは困難である。また、中性抽出剤を用いた場合でも分離された鉄や銅の溶液は第2銅イオンや第2鉄イオンを含むので、この液を用いて電解採取等により還元回収するには多大なエネルギーを要する等の問題がある。

[0010] このような状況から、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、銅を有機抽出剤を用いて選択的に抽出し、逆抽出する工程により、銅と共存元素を工業上効率的に分離回収する溶媒抽出法が望まれていた。また、銅イオンと銀イオンを効率良く分離する方法も求められていた。

なお、本明細書で用いる酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)は20℃における銀/塩化銀電極規準によるものである。

特許文献1:特開平06-240373号公報(第1頁、第2頁)

特許文献2:特開平08-176693号公報(第2頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、非鉄金属精錬工程などから産出する、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、有機抽出剤を用いて銅イオンを選択的に抽出し、その後逆抽出することにより、銅を効率的に分離回収する方法、さらには、逆抽出後の抽出剤を繰返し使用した際にも銅の高抽出率を維持することができる溶媒抽出方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的を達成するために、銅の溶媒抽出方法について、鋭意研究を重ねた結果、塩化物水溶液の酸化還元電位を特定範囲に調整した後、TBPを

主成分とする有機抽出剤を用いて銅を抽出したところ、銅と共存元素を効率よく分離回収できること、さらには、その際、前記抽出剤中のTBPを特定の濃度に調整すると、高逆抽出率を保つことができることを見出し、本発明を完成した。

- [0013] すなわち、本発明の第1の発明によれば、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、銅を分離回収する溶媒抽出方法であって、

前記塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を0～350mVにした後、トリブチルフォスフェイトを主成分とする有機溶媒からなる抽出剤に接触混合させて銅を選択的に抽出させる第一の工程、および銅を抽出した抽出剤を水溶液に接触混合させて銅を逆抽出させる第二の工程を含むことを特徴とする銅の溶媒抽出方法が提供される。

- [0014] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、第一の工程の塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)が250～300mVであることを特徴とする銅の溶媒抽出方法が提供される。

- [0015] また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、第一の工程に用いられる抽出剤中のトリブチルフォスフェイト濃度が、40容量%以上であることを特徴とする銅の溶媒抽出方法が提供される。

- [0016] また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、第一の工程に用いられる抽出剤中のトリブチルフォスフェイト濃度が、80～90容量%であることを特徴とする銅の溶媒抽出方法が提供される。

- [0017] また、本発明の第5の発明によれば、第1の発明において、第二の工程に用いられる水溶液は、銅濃度が70g/L以下、塩素イオン濃度が50～350g/Lであることを特徴とする銅の溶媒抽出方法が提供される。

- [0018] また、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、第二の工程の逆抽出の温度が、20～90℃であることを特徴とする銅の溶媒抽出方法が提供される。

- [0019] また、本発明の第7の発明によれば、共存元素が、鉄及び/又は銀であることを特徴とする第1～6いずれかの発明の銅の溶媒抽出方法が提供される。

発明の効果

- [0020] 本発明の銅の溶媒抽出方法は、非鉄金属精錬工程などから産出する、銅と共存元

素を含む塩化物水溶液から、銅イオンを選択的に抽出し、その後逆抽出することにより、第1銅イオンを効率的に分離回収することができるので、第1銅イオンを含む電解始液を製造する方法として、その工業的価値は極めて大きい。さらに、望ましくは、TBPを所定の濃度にすれば、逆抽出後の抽出剤を繰返し使用した際にも高抽出率を維持することができるので、より有利である。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明の銅の溶媒抽出方法を詳細に説明する。

本発明の方法は、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、溶媒抽出法を用いて銅と共存元素を分離回収するものであって、前記塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を0～350mVにした後、TBPを主成分とする有機溶媒からなる抽出剤に接触混合させて銅を選択的に抽出させる工程(以下、「第一の工程」という)、および銅を抽出した有機溶媒を水溶液に接触混合させて銅を逆抽出させる工程(以下、「第二の工程」という)を含むことを特徴とする。

[0022] (1) 第一の工程

本発明の第一の工程は、塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を0～350mVにした後、TBPを主成分とする有機溶媒からなる抽出剤に接触混合させて銅を選択的に抽出させる工程である。

[0023] 第一の工程で用いる銅と共存元素を含む塩化物水溶液としては、特に限定されるものではなく、非鉄金属精錬工程などから産出する銅、鉄、銀等を含む浸出生成液である塩化物水溶液、銅メッキ被覆鉄系材料などからの銅、鉄等の回収用塩化物水溶液、自動車、家電製品等のシュレッダー処理産出物からの銅、貴金属、鉄等の分離回収用塩化物水溶液等を挙げることができる。この中で、特に共存元素として鉄、銀等を含む塩化物水溶液が好ましく用いられる。

[0024] 第一の工程において、塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)は、0～350mV、好ましくは200～300mV、より好ましくは250～300mVに調整する。すなわち、非鉄金属精錬工程などから産出する浸出生成液である塩化物水溶液は、第2銅イオン、第1及び第2鉄イオン等を含む溶液であり、第2銅イオンは、中性抽出剤には抽出されない。しかしながら、水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)

を0～350mVにすることにより、銅、鉄それぞれのイオンは還元されて、第1銅イオンと第1鉄イオンの状態となり、第1銅イオンは、選択的に中性抽出剤に抽出されるようになる。

[0025] ここで、酸化還元電位(銀／塩化銀電極規準)が350mVを超えると、銅イオンは、2価となり中性抽出剤に抽出されず、さらにこの第2銅イオンが酸化剤として働いて鉄イオンも一部3価の状態となってしまう、この第2鉄イオンは抽出剤で抽出されるので、溶媒抽出の分離性能が低下する。一方、酸化還元電位(銀／塩化銀電極規準)が0mV未満であると、場合によって目的とする金属イオン、すなわち鉄イオン又は銅イオンあるいは銀イオンが金属状態まで還元されて沈殿することがあるため好ましくない。

[0026] 第一の工程において、塩化物水溶液の酸化還元電位の調整方法は、特に限定されず、従来公知の方法、例えば、不活性雰囲気中で金属銅、あるいは銅より卑な金属鉄等を加える方法、二酸化硫黄ガス等の還元剤を添加する方法等によって行うことができる。

[0027] 第一の工程において、酸化還元電位が調整された塩化物水溶液から銅イオンの抽出は、TBPを主成分とする有機溶媒からなる抽出剤と接触混合することによって行う。ここで、塩化物水溶液中の第1銅イオンは、選択的にTBPに抽出される。

なお、塩化物水溶液中の銀は、TBPに全く抽出されないため、銅を溶媒に抽出することで、銅と銀を各々抽出溶媒の逆抽出生成液と抽出残液に分離回収することができる。

[0028] 第一の工程の工業的な実施形態として、必要に応じて抽出後の残液を再度新規の抽出剤と接触混合させ、溶液中に残った銅イオンを抽出する操作を行い、この繰り返しにより残液中の銅イオンを殆どTBP中に抽出させることができる。

[0029] 上記抽出剤としては、主成分であるTBPを、流動性を保つための希釈剤で希釈して用いることができる。しかしながら、第1銅イオンの抽出率は、塩化物水溶液中の塩化物イオンの濃度と接触混合させるTBPの濃度に依存するので、第1銅イオンの高抽出率を得るためには、TBPの希釈は極力行わない方が望ましい。したがって、工業的に期待するCu／Feの分離係数を得るには、抽出剤中のTBPの濃度は、好まし

くは40～100容量%、より好ましくは50～100容量%である。ここで、抽出剤中のTBPの濃度を調整することによって、銅と鉄の抽出率の制御も行える。

[0030] さらに、抽出剤中のTBPの濃度は、第1銅イオンの逆抽出(第二の工程)にも影響するので、高逆抽出率を得るためには、さらに好ましくは80～90容量、特に好ましくは80～85容量%の範囲に調整する。これによって、TBPを主成分とする抽出剤中に第1銅イオンを選択的に分離回収することができるとともに、逆抽出後の抽出剤を繰返し使用した際にも高抽出率を維持することができる。すなわち、抽出剤中のTBPの濃度は、この抽出剤を繰返し使用する際の課題と密接に関係している。この点について、図面を用いて、詳細に説明する。

[0031] 図1は、TBPを抽出剤として用いた第1銅イオンを抽出し、逆抽出する溶媒抽出方法の工程の概略を表すものである。ここで、例えば、銅と鉄を含む塩化物水溶液から銅を分離回収するプロセスの一環として上記工程を使用する際には、事前に、上記のように酸化還元電位を調整して、塩化物水溶液中の銅と鉄をそれぞれ第1銅と第1鉄に還元しておく。

[0032] まず、上記工程の操作の概要を説明する。図1において、銅イオン抽出工程8で、抽出始液1は、銅イオンをほとんど含まない逆抽出後(再生)TBP液6を接触混合される。ここで、第1銅イオンはTBP中へ抽出され、銅イオンを含む抽出後TBP液5と抽出残液2が形成される。その後、銅イオン逆抽出工程(TBP再生工程)7で、抽出後TBP液5は、銅イオン濃度の低い逆抽出(TBP再生)始液3と接触される。ここで、抽出後TBP液5から必要量の銅イオンを抜き取ることによって、銅イオンをTBP再生終液(逆抽出生成液)4に分離回収するとともに、TBPを再生し、逆抽出後(再生)TBP液6として、再度、銅イオン抽出工程8に繰返す。

[0033] 次に、抽出剤中のTBPの濃度と繰返し使用の課題について説明する。

本発明の方法において、抽出剤である逆抽出後(再生)TBP液6中のTBPの濃度を80～90容量%、好ましくは80～85容量%の範囲に調整する。すなわち、TBPの濃度がこの範囲であれば、抽出率は若干低下するものの逆抽出率は改善される。例えば、1回の抽出操作による第1銅イオンの抽出率を約40～55%の間に保ちながら、逆抽出率を50～70%、好ましくは60～70%に改善することができる。詳しくは、T

BPの濃度が80容量%未満では、銅イオン抽出工程8における第1銅イオン抽出率が下がり、効率が低下する。

[0034] 一方、TBPの濃度が90容量%を超えると、この抽出剤を繰返し使用した際には、第1銅イオンの高抽出率を維持することが難しくなることのほか、抽出剤の粘度が上昇し溶媒相と水相の分離に時間がかかる。すなわち、上記銅イオン抽出工程8では、一般に、抽出剤中のTBPの濃度が高いほど抽出剤への第1銅イオンの抽出率が上昇し効率良く抽出が行なわれる。例えば、TBPの濃度が90～100容量%では、1回の抽出操作による第1銅イオンの抽出率を55～80%と高く保つことができる。

[0035] ここで、TBPの濃度として90容量%を超える濃度が選ばれた場合、一旦抽出された第1銅イオンは、単純な再生操作のみでは完全に逆抽出することが難しくなる。例えば、逆抽出率は30～50%となる。このため、TBP再生終液(逆抽出生成液)4の銅イオン濃度を高くすることができないとともに、逆抽出後(再生)TBP液6中の第1銅イオン濃度が高くなる。

また、銅イオン抽出工程8で抽出後TBP液5の銅濃度は一定値以上には上昇しないので、この逆抽出後(再生)TBP液6を抽出剤として繰返し使用した際には、銅イオン抽出工程8で所望の銅イオン抽出率が得られにくい。このため、所定の抽出率を得るためにはTBPを新規に追加する操作が必要である。

[0036] また、抽出剤中のTBPの濃度を高くすると、抽出剤の粘度が上昇し、溶媒相と水相の分離性が悪くなる。すなわち、TBPの濃度が80容量%では、粘度は3.0mPa・sであり、分離性は良好であるが、100容量%では、3.7mPa・sに上昇する。特に、TBP中に第1銅イオンが高濃度に抽出されると粘度が極端に上昇するので、溶媒相と水相を分離するのに特殊な装置が必要になったり、又は分離時間が極端に長くなるなどの弊害が出ることにより、生産性が悪くなる。

[0037] 上記抽出剤に含まれる希釈剤としては、特に限定されるものではなく、TBPの特性を著しく損なうことなく、かつ流動性が良い(粘度が低い)有機溶媒であれば用いることができるが、この中で、一般的にTBPの希釈剤として用いられる無極性の有機溶媒、特に、その危険性、流動性、取扱いの簡便さ等から危険物第4類の第2石油類(ケロシン等)及び第3石油類(ドデカン等)が好ましい。

[0038] (2)第二の工程

本発明の第二の工程は、第1銅イオンを抽出した抽出剤を水溶液に接触混合させて第1銅イオンを逆抽出させる工程である。この逆抽出は、必要に応じて、繰返し行うことにより逆抽出率を上げることができる。

[0039] 第二の工程に用いる水溶液の銅濃度は、特に限定されるものではないが、0～70g/L、好ましくは0～30g/Lである。すなわち、新液の場合、逆抽出液の銅濃度は、0であるが、繰返し使用の場合、銅イオンが含まれることとなる。この逆抽出に供せられる水溶液中の銅濃度の上限は、70g/Lとすることが好ましい。これ以上逆抽出液の銅濃度が高いと、逆に溶媒側に銅が移動する現象が起こる。

[0040] 第二の工程に用いる水溶液の塩素イオン濃度は、特に限定されるものではなく、50～350g/Lが用いられる。塩素イオン濃度は、逆抽出される銅濃度にあわせて決められる。すなわち、逆抽出される第1銅イオンは水への溶解度が小さいため、逆抽出された銅イオンが溶液の状態を保つために、逆抽出に用いる溶液は逆抽出される銅濃度にあわせて塩素イオン濃度を高く保つ必要がある。具体的には、第1銅イオン濃度が5g/L以上になるようであれば、塩素イオン濃度は50g/L以上、第1銅イオン濃度が50g/L程度になると予想される場合は塩素イオン濃度は150g/L以上、第1銅イオン濃度が80g/L以上になるようであれば塩素イオン濃度は200g/L以上に保つ必要がある。また、実用的には、塩素イオン濃度の上限は、350g/L程度であるので、この値が塩素イオン濃度の上限となる。

なお、逆抽出に用いる水溶液の塩素イオン濃度は、塩酸、NaCl等の塩化物イオンを加えることにより調整することができる。

[0041] 水溶液中に逆抽出された銅イオンは、1価の CuCl_2 の水溶液として回収されるが、逆抽出されてくる銅イオンを CuCl の結晶として沈殿させることを目的とする場合は、上記塩素イオン濃度を高く保つ必要は無いが、一般に固体として逆抽出された場合は、溶媒と固体の分離が困難であるため溶液として逆抽出することが望ましい。

[0042] 上記逆抽出時の温度は、特に限定されるものではなく、20～90℃、好ましくは40～90℃である。20℃以上にすることによりTBP中の銅イオンは、より多く水相側へ排出され、逆抽出率が大きくなる。一方、90℃を超えると放熱量が多くなり、温度を保つ

ことが困難になる上、溶媒の蒸散量も多くなるため現実的ではなく、溶媒相及び水相が安定な状態を保つことができない。

実施例

[0043] 以下に、本発明の実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いた銅の分析方法は、ICP発光分析法で行った。

[0044] (実施例1)

(1) 第一の工程

銅濃度で50g/L、鉄濃度で70g/Lとなるように、塩化第2銅(銅2価)と塩化第2鉄(鉄3価)とを含む水溶液を合成し、さらに、この水溶液に食塩を添加して塩素イオン濃度を200g/Lとした。この液を60℃に加温し、鉄粉を投入して酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を275mVに調整した。酸化還元電位を調整した溶液を室温にてTBP液と接触混合させてTBP中に金属イオンを抽出し、銅、鉄それぞれの抽出率を求めた。なお、接触混合時には混合時の気液界面接触による酸化を防ぐため窒素により不活性雰囲気とした。

得られた銅と鉄の抽出率を酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)に対してプロットした結果を図2に示す。また、この結果を用いて算出したCu/Fe分離係数を図3に示す。ここで、Cu/Fe分離係数は、抽出始液の銅/鉄濃度比に対する、抽出後液中の銅/鉄濃度比の比率で、分離係数が大きい程、銅が鉄に対して高濃度に抽出され分配されていることを表している。

[0045] (2) 第二の工程

第一の工程で得られた抽出後の抽出剤を使用した。塩酸でpHを0.5に調整し、NaClで塩素イオン濃度を100g/Lに調整した逆抽出液を用いて、30℃、40℃、60℃、75℃の温度で、前記抽出剤中の銅を逆抽出し、逆抽出率を求めた。結果を図6に示す。図6より、温度を上げることにより逆抽出率は大きくなり、溶媒中の銅の50%以上を逆抽出するには、50℃以上が好ましいことが分る。

[0046] (実施例2)

抽出前の液の酸化還元電位を300mV及び350mVに調整した以外は、実施例1

と同様に行い、銅と鉄の抽出率と銅／鉄の分離係数を求めた。結果を、図2及び図3に示す。

図2より、酸化還元電位を275mV(実施例1)、300mV、350mV(実施例2)にすると銅イオンの抽出率は大きく改善され、逆に鉄イオンの抽出率が下がることが分かる。また、図3より、酸化還元電位を350mV、300mV(実施例2)、275mV(実施例1)に下げるにつれて銅／鉄の分離係数は上昇し、銅が鉄に対して選択的に抽出されることが分る。

[0047] (実施例3)

銅濃度を80g/L、鉄濃度を50g/Lとなる合成水溶液を用い、その溶液の酸化還元電位を300mVとし、ケロシンで希釈した抽出剤中のTBP濃度が40容量%、60容量%、80容量%及び100容量%(希釈なし)の溶液を用いる以外は、実施例1と同様に行い、銅と鉄の抽出率と銅／鉄の分離係数を求めた。結果を、図4及び図5に示す。

図4より、TBPの濃度を上昇させると銅の抽出率は大きくなるが、鉄の抽出率はあまり変化がないことが分る。また、図5より、TBPの濃度が高いと銅／鉄の分離係数も良くなることが分る。

[0048] (実施例4)

まず、銅濃度が118g/L、鉄濃度が90g/L、銀濃度が9mg/Lとなるように塩化第2銅(銅2価)、塩化第2鉄(鉄3価)、塩化銀(銀1価)を含む銅精鉱浸出液を作製し、この液を60℃に加温し、鉄粉を投入して酸化還元電位を300mVに調整した。

次に、酸化還元電位を調整した溶液を室温にてTBP液と接触混合させてTBP中に金属イオンを抽出した。

その後、塩酸でpHを1.0に調整し、NaClで塩素イオン濃度を50g/Lに調整した逆抽出液を用いて、50℃で、溶媒中の銅イオンを逆抽出した。抽出の結果、抽出後の抽出残液中の銅濃度は60g/L、鉄濃度は90g/L、銀濃度は8mg/Lであり、逆抽出生成液中の銅濃度は28g/L、鉄濃度は5g/L、銀濃度は1mg/L以下であった。銀はTBPに抽出されず、抽出残液に残り、銅と銀は殆ど完全に分離できることが分る。

[0049] (実施例5)

非鉄精錬過程からの銅濃縮物の塩素浸出工程の生成液を用いた。この生成液の組成は、銅濃度118g/L、鉄濃度90g/L、銀濃度9mg/L、塩素イオン濃度200g/Lであった。この液の1リットルを抽出始液としてビーカーに採取し、60℃に加温し、鉄粉を投入して酸化還元電位を300mV(銀/塩化銀電極規準)に調整した後、室温でTBP(濃度100容量%)2リットルと10分間接触混合(スターラー攪拌)させて溶媒抽出工程を行った。接触混合時には混合時の気液界面接触による酸化を防ぐため窒素により不活性雰囲気とした。次いで、有機相と水相を分離して、水相(抽出残液)を分析して、銅と鉄の有機相(TBP)への抽出率を得た。水相(抽出残液)の組成は、銅濃度60g/L、鉄濃度90g/L、銀濃度8mg/Lであった。銅及び鉄の抽出率は、各々59.6%、11.6%であった。銅が鉄に対して選択的に抽出されていることが示された。銀は、その大部分が水相(抽出後液)に残存していた。

次に、有機相(TBP)に、塩酸とNaClを添加して、pH0.5、塩素イオン濃度50g/Lに調整した逆抽出液1リットルを、2分間接触混合させて逆抽出工程を行った。接触混合は、60℃に加温して行った。次いで、有機相と水相を分離して、水相(逆抽出生成液)を分析して、銅の有機相から水相への逆抽出率を得た。水相(逆抽出生成液)の組成は、銅濃度28g/L、鉄濃度5g/L、銀濃度1mg/L以下であった。銅の逆抽出率は、58%であった。

[0050] (実施例6)

下記の方法により調製した抽出始液、抽出剤、及び逆抽出始液を用いた。

(1)抽出始液:塩酸でpHを、1.0に調整し、さらに金属銅を用いて酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を300mV以下になるように調節した。第1鉄イオン濃度:100g/L、第1銅イオン濃度:40g/L、塩素イオン濃度:200g/L。

(2)抽出剤:希釈剤としてケロシン相当であるシェルゾールA(昭和シェル石油製、炭化水素系無極性洗浄剤)を使用して、抽出剤中のTBPを所定濃度に調整した。

(3)逆抽出始液:pHを塩酸で1.0に調節した。塩素イオン濃度:100g/L。

[0051] まず、抽出剤中のTBPの濃度を80容量%に調整した抽出剤を用いて、上記抽出剤300mLと上記抽出始液300mLとを40℃に保温されたビーカーに入れ、スターラ

ーで10分間攪拌混合を行い、銅イオン抽出率(抽出剤への移行率)を得た。結果を図7に示す。

次に、上記抽出操作後の抽出剤40mLと上記逆抽出始液40mLとを、60℃に保温されたビーカーに入れ、スターラーで10分間攪拌混合を行い銅イオン逆抽出率(逆抽出始液への移行率)を得た。結果を図8に示す。なお、使用した抽出剤の24℃での粘度を図9に示す。

[0052] (実施例7)

抽出剤中のTBPの濃度が90容量%であった以外は実施例6と同様に行い、銅イオン抽出率、銅イオン逆抽出率、及び粘度を得た。結果を、それぞれ図7、図8、及び図9に示す。

[0053] (実施例8)

抽出剤中のTBPの濃度が70容量%であった以外は実施例6と同様に行い、銅イオン抽出率、銅イオン逆抽出率、及び粘度を得た。結果を、それぞれ図7、図8、及び図9に示す。

[0054] (実施例9)

抽出剤中のTBPの濃度が100容量%であった以外は実施例6と同様に行い、銅イオン抽出率、銅イオン逆抽出率、及び粘度を得た。結果を、それぞれ図7、図8、及び図9に示す。

[0055] 図7～9より、実施例6～9では、抽出において銅イオン抽出率はTBP濃度を上昇させるとそれに応じて上昇すること、逆抽出において銅イオン逆抽出率はTBP濃度を上昇させるとそれに応じて下降すること、及びTBP濃度を上昇させると粘度は次第に上昇することが分る。

[0056] これより、TBP濃度が80容量%(実施例6)では、抽出率は約40%であり、逆抽出率は70%以上となる。したがって、第1銅イオンの抽出始液から逆抽出生成液への移動量(抽出率×逆抽出率)は、抽出始液に対して約28%となる。この場合、抽出剤中の銅イオン濃度は最も下がった状態で3g/Lであり、抽出工程に繰返したときの抽出残液中の銅イオン濃度は最も下がった状態で2g/Lとなる。

[0057] また、TBP濃度が90容量%(実施例7)では、抽出率は約55%であるが、この溶媒

を逆抽出した時には逆抽出率が52%となる。この場合の銅イオンの移動量は、抽出始液に対して約28%となる。この場合、抽出剤中の銅イオン濃度は最も下がった状態で6g/Lであり、抽出工程に繰返したときの抽出残液中の銅イオン濃度は最も下がった状態で2g/Lとなる。

[0058] また、TBP濃度が70容量%(実施例8)では、抽出率は約25%となり、逆抽出率は約85%となる。この場合、銅イオンの移動量は抽出始液に対して22%以下となる。

[0059] また、TBP濃度が100容量%(実施例9)では、抽出率は約80%であるが、逆抽出率が35%しか得られず、銅イオンの移動量は抽出始液に対して約28%となる。また、この逆抽出後抽出剤を再び抽出に用いると、初期の抽出剤に比べると35%の抽出能力となる。この場合、抽出剤中の銅イオン濃度は最も下がった状態で15g/Lであり、抽出工程に繰返したときの抽出残液中の銅濃度は最も下がった状態で3g/Lとなった。

[0060] (比較例1)

酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を380mVに調整した以外は、実施例1と同様に行い、銅と鉄の抽出率と銅/鉄の分離係数を求めた。結果を、図2及び図3に示す。

図2より、抽出前の液の酸化還元電位が380mVであると銅イオンはほとんど抽出されないことが分る。また、図3より、銅/鉄の分離係数は1以下となり、選択的抽出は不可能であることが分る。

産業上の利用可能性

[0061] 以上より明らかなように、本発明の銅の溶媒抽出方法は、塩化物水溶液中の銅、鉄などの有価金属を分離回収する精錬プロセス分野において利用されるものである。特に第1銅イオンを含む電解始液を製造する方法として有用である。

図面の簡単な説明

[0062] [図1]TBPを抽出剤として用いた第1銅イオンを抽出する溶媒抽出方法の工程の概略を表す図である。

[図2]塩化物水溶液の酸化還元電位(ORP)に対して銅、鉄の抽出率をプロットした実施例1、2及び比較例1の第一の工程の結果を表す図である。

[図3]塩化物水溶液の酸化還元電位に対して銅／鉄の分離係数をプロットした実施例1、2及び比較例1の第一の工程の結果を表す図である。

[図4]TBP濃度に対して銅、鉄の抽出率をプロットした実施例3の結果を表す図である。

[図5]TBP濃度に対して銅と鉄の分離係数をプロットした実施例3の結果を表す図である。

[図6]逆抽出温度に対するTBPからの銅の逆抽出率をプロットした実施例1の第二の工程の結果を表す図である。

[図7]実施例6～9で得られたTBP濃度と銅イオン抽出率の関係を表す図である。

[図8]実施例6～9で得られたTBP濃度と銅イオン逆抽出率の関係を表す図である。

[図9]実施例6～9で得られたTBP濃度と抽出剤の粘度の関係を表す図である。

符号の説明

- [0063]
- 1 抽出始液
 - 2 抽出残液
 - 3 逆抽出(TBP再生)始液
 - 4 TBP再生終液(逆抽出生成液)
 - 5 抽出後TBP液
 - 6 逆抽出後(再生)TBP液
 - 7 銅イオン逆抽出工程(TBP再生工程)
 - 8 銅イオン抽出工程

請求の範囲

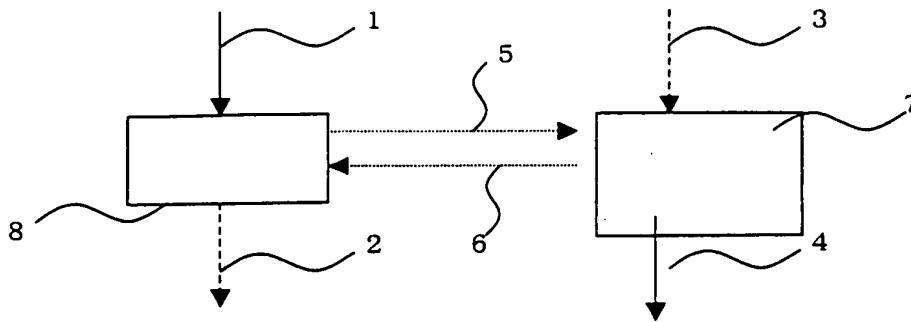
- [1] 銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、銅を分離回収する溶媒抽出方法であって、
- 前記塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)を0～350mVにした後、トリブチルフォスフェイトを主成分とする有機溶媒からなる抽出剤に接触混合させて銅を選択的に抽出させる第一の工程、および銅を抽出した抽出剤を水溶液に接触混合させて銅を逆抽出させる第二の工程を含むことを特徴とする銅の溶媒抽出方法。
- [2] 第一の工程において、塩化物水溶液の酸化還元電位(銀/塩化銀電極規準)が250～300mVであることを特徴とする請求項1に記載の銅の溶媒抽出方法。
- [3] 第一の工程に用いられる抽出剤中のトリブチルフォスフェイト濃度が、40容量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の銅の溶媒抽出方法。
- [4] 第一の工程に用いられる抽出剤中のトリブチルフォスフェイト濃度が、80～90容量%であることを特徴とする請求項3に記載の銅の溶媒抽出方法。
- [5] 第二の工程に用いられる水溶液は、銅濃度が70g/L以下、塩素イオン濃度が50～350g/Lであることを特徴とする請求項1に記載の銅の溶媒抽出方法。
- [6] 第二の工程において、逆抽出の温度が、20～90℃であることを特徴とする請求項1に記載の銅の溶媒抽出方法。
- [7] 共存元素が、鉄及び/又は銀であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の銅の溶媒抽出方法。

要 約 書

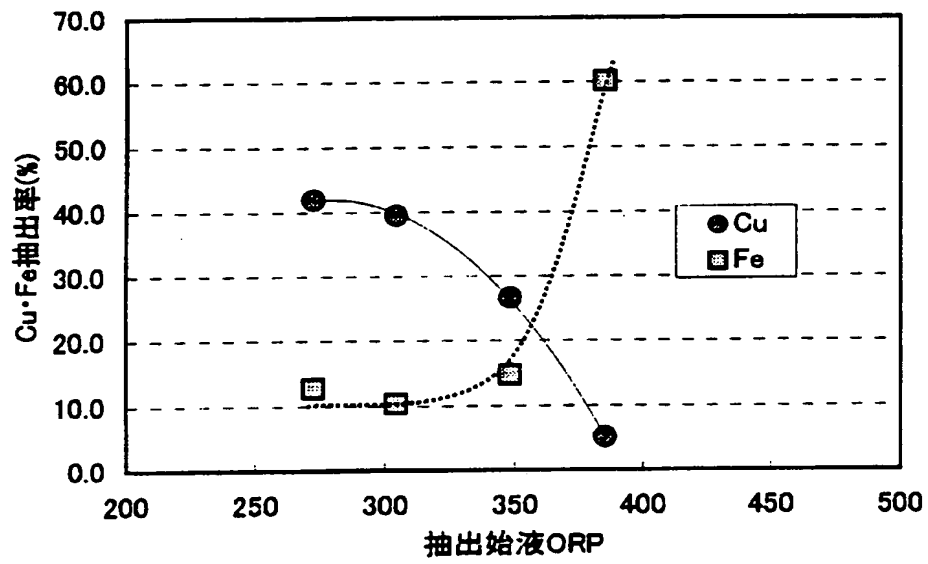
非鉄金属精錬工程などから産出する、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、有機抽出剤を用いて銅イオンを選択的に抽出し、その後逆抽出することにより、銅を効率的に分離回収する方法を提供する。

本発明の方法は、銅と共存元素を含む塩化物水溶液から、銅を分離回収する溶媒抽出方法であって、前記塩化物水溶液の酸化還元電位(銀／塩化銀電極規準)を0～350mVにした後、トリブチルフォスフェイトを主成分とする有機溶媒からなる抽出剤に接触混合させて銅を選択的に抽出させる第一の工程、および銅を抽出した抽出剤を水溶液に接触混合させて銅を逆抽出させる第二の工程を含むことを特徴とする。

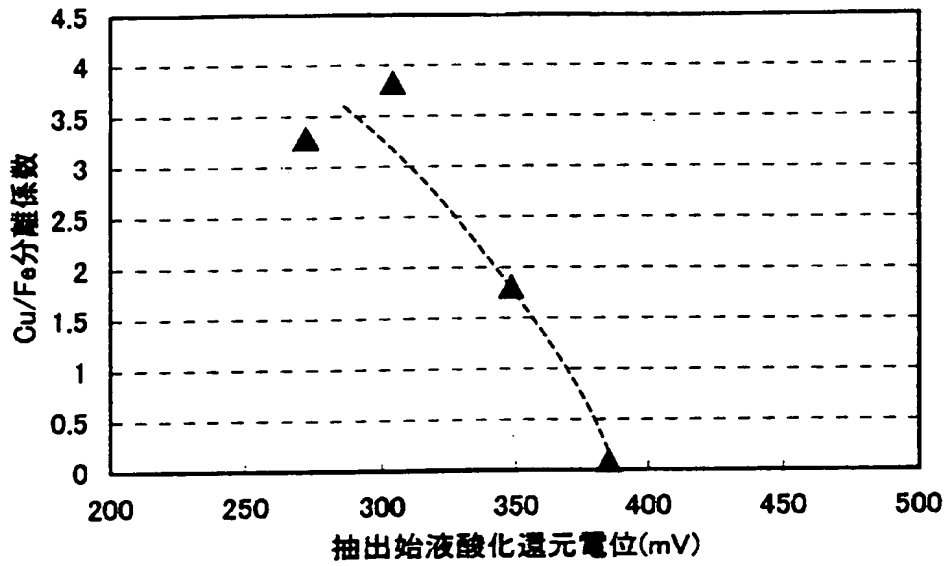
[図1]



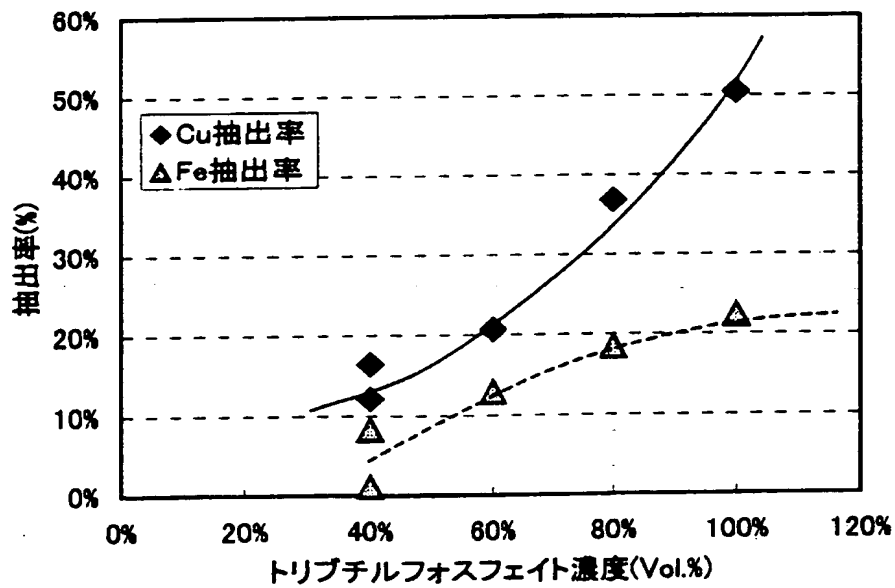
[図2]



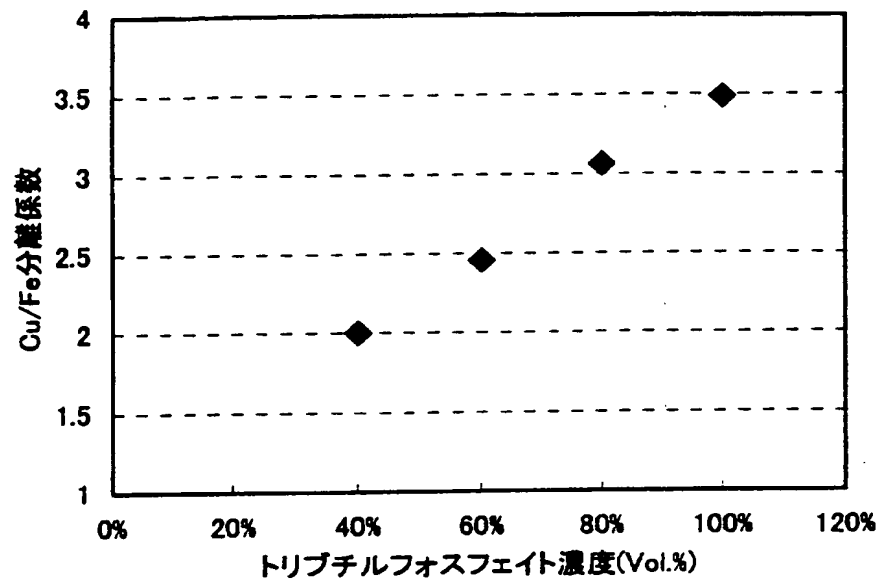
[図3]



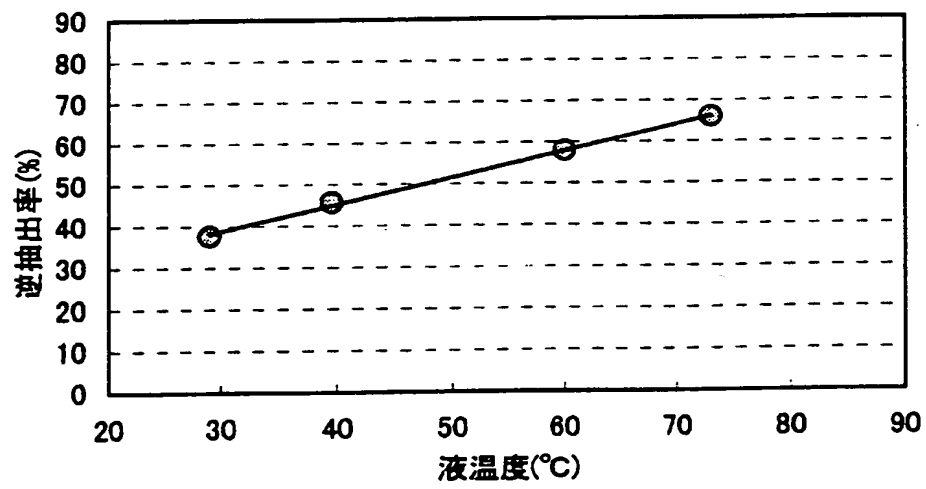
[図4]



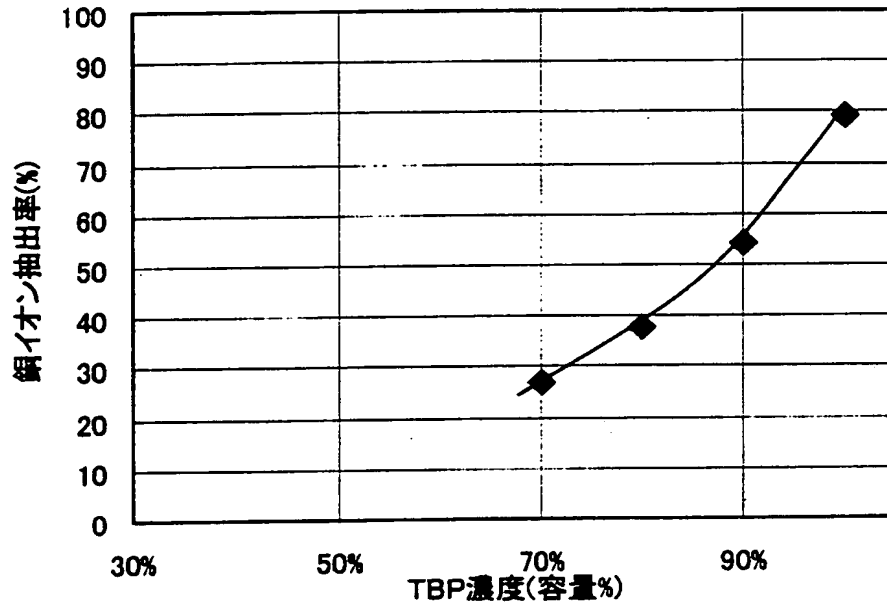
[図5]



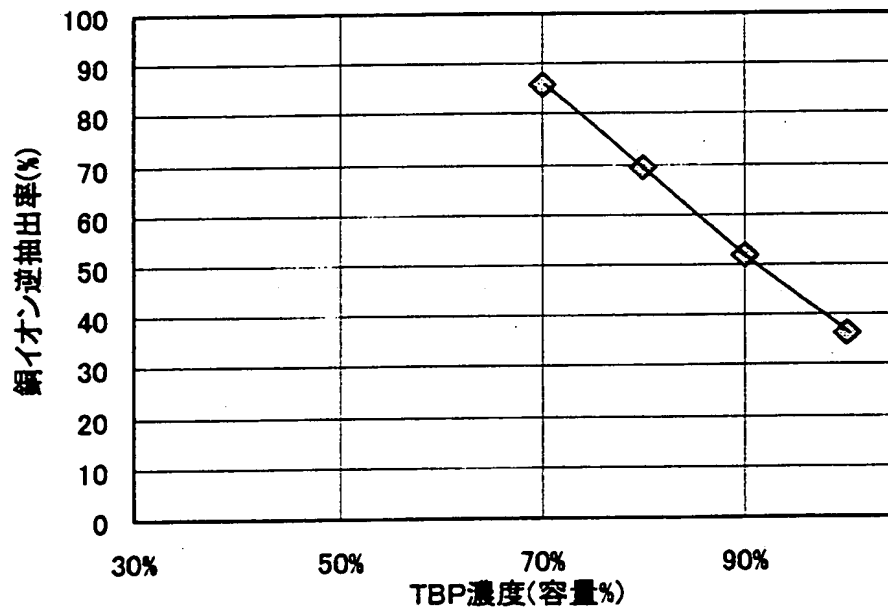
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

